

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

CORROSION RESISTANT MATERIAL AND ITS PRODUCTION

Patent Number: JP7180029
Publication date: 1995-07-18
Inventor(s): TOMARI HARUO; others: 02
Applicant(s): KOBE STEEL LTD
Requested Patent: ☐ JP7180029
Application Number: JP19930327848 19931224
Priority Number(s):
IPC Classification: C23C14/06; C23C14/35; C23C26/00
EC Classification:
Equivalents:

Abstract

PURPOSE: To produce a corrosion resistant material excellent in corrosion resistance by using metal zirconium as a target, subjecting it to sputtering at a prescribed temp. and applying zirconium nitride to the surface of a substrate under a prescribed gaseous nitrogen partial pressure.

CONSTITUTION: Metal zirconium is used as a target, and by a reactive sputtering method with P (N₂)/P (Ar); 0.035, a zirconium nitride film having ≤ 4.6 Angstrom lattice constant is formed on the surface of a substrate. At this time, P (Ar)+P (N₂) in the case of the sputtering is regulated to 5×10^{-2} to 5×10^{-4} , and as for the substrate temp. at the time of the sputtering, it is regulated to the ordinary temp. to 100 deg.C in the case of ceramic series, and it is regulated to the ordinary temp. to 500 deg.C in the case of metal series.

Data supplied from the esp@cenet database - I2

DERWENT-ACC-NO: 1995-281316

DERWENT-WEEK: 199537

COPYRIGHT 1999 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Corrosion resistant material for thin film electrodes - has zirconium nitride film on matrix surface, made by reactive sputtering using metal zirconium target

PATENT-ASSIGNEE: KOBE STEEL LTD[KOBM]

PRIORITY-DATA: 1993JP-0327848 (December 24, 1993)

PATENT-FAMILY:

PUB-NO	PUB-DATE	LANGUAGE	PAGES
MAIN-IPC			
JP 07180029 A	July 18, 1995	N/A	005 C23C 014/06

APPLICATION-DATA:

PUB-NO	APPL-DESCRIPTOR	APPL-NO	APPL-DATE
JP07180029A	N/A	1993JP-0327848	December 24, 1993

INT-CL (IPC): C23C014/06; C23C014/35 ; C23C026/00

ABSTRACTED-PUB-NO: JP07180029A

BASIC-ABSTRACT: Corrosion resistant material having Zr nitride film on the surface of a matrix is made by reactive sputtering using metal Zr, as a target,

with the ratio of partial pressure of N₂ gas over that of Ar gas of at least 0.035.

USE - Used for thin film electrodes, showing good corrosion resistance in corrosive soln..

CHOSEN-DRAWING: Dwg.0/1

DERWENT-CLASS: L03 M14 U11 U14

CPI-CODES: L03-H04D; M13-G01; M14-K;

EPI-CODES: U11-C18D; U14-H01E;

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-180029

(43) 公開日 平成7年(1995)7月18日

(51) Int. Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 2 3 C	14/06	A	9271-4K	
	14/35	Z	8414-4K	
	26/00	C		

審査請求 未請求 請求項の数3 O L (全 5 頁)

(21) 出願番号	特願平5-327848	(71) 出願人	000001199 株式会社神戸製鋼所 兵庫県神戸市中央区臨浜町1丁目3番18号
(22) 出願日	平成5年(1993)12月24日	(72) 発明者	泊里 治夫 兵庫県神戸市西区高塚台1丁目5番5号 株式会社神戸製鋼所神戸総合技術研究所内
		(72) 発明者	中山 武典 兵庫県神戸市西区高塚台1丁目5番5号 株式会社神戸製鋼所神戸総合技術研究所内
		(72) 発明者	山本 兼司 兵庫県神戸市西区高塚台1丁目5番5号 株式会社神戸製鋼所神戸総合技術研究所内
		(74) 代理人	弁理士 植木 久一

(54) 【発明の名称】 耐食性材料及びその製造方法

(57) 【要約】

【目的】 従来より皮膜欠陥の低減技術は種々開発されていたが、皮膜自身の改良の検討は行われていなかった。そこでこれについて検討する。

【構成】 窒化ジルコニウム皮膜の格子定数を4.60 Å以下とする。

【効果】 皮膜自身の耐食性が改善される。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 基材表面に窒化ジルコニウム皮膜を被覆してなる耐食性材料において、上記窒化ジルコニウムが格子定数4.60Å以下のものであることを特徴とする腐食性溶液中で耐食性を示す耐食性材料。

【請求項2】 基材表面に窒化ジルコニウム皮膜を有する耐食性材料を反応性スパッタリング法によって製造する方法において、金属ジルコニウムをターゲットとし、アルゴンガス分圧に対する窒素ガス分圧の比を0.035以上として行なうことを特徴とする耐食性材料の製造方法。

【請求項3】 スパッタ時のアルゴンガス分圧と窒素ガス分圧の和を $5 \times 10^{-2} \sim 5 \times 10^{-4}$ とし、スパッタ時の基材温度を、セラミックス系基材では常温 $\sim 100^\circ\text{C}$ とし、金属系基材では常温 $\sim 500^\circ\text{C}$ として行う請求項2に記載の耐食性材料の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は薄膜電極材料等に汎用されている耐食性材料及びその製造方法に関するものであり、詳細には無機材料又は金属材料基板上に窒化ジルコニウムの皮膜を付したものである。本発明により得られた耐食性材料は腐食性溶液中であっても優れた耐食性を示す。

【0002】

【従来の技術】従来より薄膜を形成する技術としてスパッタリングがよく用いられている。スパッタリングとは、真空容器内に導入したアルゴン等の不活性ガスをイオン化し、そのイオンをターゲットと呼ばれる固体試料表面に衝撃させ、ターゲットの原子をはじき出して基材上に付着させる薄膜作成法である。

【0003】スパッタリングのうち、反応性スパッタリングとは、スパッタ蒸着の実施と同時にターゲット物質とスパッタガス成分を化学反応させ、その生成物質を基材上に薄膜として形成するものであり、金属の窒化物、酸化物、或は炭化物等の薄膜の形成に広く用いられている。

【0004】反応性スパッタリングを利用して窒化ジルコニウム皮膜を形成したものは従来より耐食性材料として用いられており、下記文献(1)、(2)、(3)にはこの窒化ジルコニウム皮膜が基材(金属材料等)を保護する防食皮膜として作用していることについて開示されている。

【0005】(1) U.K.Wiiala et al., Surface and Coatings Tech., 41, (1990), 191

(2) L. van Leaven et al., Surface and Coatings Tech., 53, (1992), 25

(3) Markke Tavi et al., Material Sci. Forum, 44& 45, (1989), 15

【0006】

【発明が解決しようとする課題】以上の様に窒化ジルコニウムを防食皮膜として利用することについては上記の様に種々の研究成果が知られているが、従来技術はもっぱら皮膜の欠陥を防止するという方向、即ち欠陥を生じない様な構造上の改良という観点から開発や改良がなされており、窒化ジルコニウム皮膜自身の特性という観点から詳しく調べられていなかった。これは、皮膜自身の耐食性よりも、皮膜に生じるピンホール等の欠陥の多少の方が、防食特性に大きく影響すると考えられていたからである。

【0007】本発明は上記事情に鑑みてなされたものであり、窒化ジルコニウム皮膜自身について検討を行い、耐食性が向上した窒化ジルコニウム皮膜を有する耐食性材料及びその製造方法を提供することを目的とする。

【0008】

【課題を解決するための手段】本発明に係る耐食性材料の窒化ジルコニウム皮膜は格子定数が4.60Å以下のものである。また本発明に係る耐食性材料の製造方法は、金属ジルコニウムをターゲットとし、アルゴンガス分圧に対する窒素ガス分圧の比を0.035以上として反応性スパッタリングを行なったものである。更にはスパッタ時のアルゴンガス分圧と窒素ガス分圧の和を $5 \times 10^{-2} \sim 5 \times 10^{-4}$ とし、基材温度は、セラミックス系基材では常温 $\sim 100^\circ\text{C}$ 、金属系基材では常温 $\sim 500^\circ\text{C}$ とするのが好ましい。

【0009】

【作用】本発明者らは窒化ジルコニウム皮膜自身の特性について鋭意検討した結果、皮膜の構造特性が耐食性に大きく関与していることを見出した。つまり金属窒化物皮膜の耐食性は、皮膜中の窒素と金属原子の化学組成比、及び皮膜を構成する化合物の相に大きく依存するという知見を得たのである。皮膜自身の耐食性を著しく向上させるには、窒化ジルコニウムの場合、①窒化ジルコニウムの単相であることとし、②皮膜中の窒素とジルコニウムの比が1に近い化合物を合成するのが良い。この様な窒化ジルコニウム皮膜は格子定数で言うと4.60Å以下のものに当たる。

【0010】またこの様な皮膜を作製する為には、窒素分圧が最も重要な条件となることを見出し、この成膜条件を詳細に調査した。図1はスパッタリング装置の一例を示すRFマグネトロンスパッタリング装置の模式図である。図中、4は基板(基材)、3は金属ジルコニウムターゲット、10はアルゴン+窒素プラズマの領域を示し、9はジルコニウム粒子である。7は窒素ガスのボンベ、8はアルゴンガスのボンベ、5、6は流量計で、夫々窒素ガス、アルゴンガスの流量を調節する。2は真空ポンプ、1はRF電源である。

【0011】通常、スパッタリングでは窒化ジルコニウム以外にジルコニウムも被覆されるが、皮膜中の窒素比

を増加させて窒化ジルコニウムの単相を形成するには、スパッタリング時に窒素ガスの分圧を増加させ、プラズマ中の窒素を効率よく窒化ジルコニウムの形で皮膜中に取り込むことが必要である。

【0012】そこで本発明方法の様にアルゴンガスに対する窒素ガスのガス圧力の比 $[P(N_2)/P(Ar)]$ を0.035以上とすれば、窒素とジルコニウムの比が1に近い窒化ジルコニウム単相の皮膜が形成できる。またスパッタリングされたジルコニウム原子のプラズマ中を通過する距離が長い程、プラズマ中の窒素原子とジルコニウム原子が結合し易くなり、窒化ジルコニウム皮膜の形成に好適である。

【0013】作製された皮膜中の窒素とジルコニウムの比は、格子定数から推定することが可能であり、窒素とジルコニウムの比が1に近い格子定数4.60Å以下の窒化ジルコニウム皮膜を形成できる。

【0014】 $P(N_2)/P(Ar)$ ガス圧力比が上記0.035より小さい場合は、形成された皮膜は窒化ジルコニウムと金属ジルコニウムの混合相となり耐食性が低いものとなる。

【0015】尚、 $P(N_2)/P(Ar)$ ガス圧力比が0.05より大きい場合は、耐食性は優れたものになるが、成膜速度が極端に遅くなるため、実際のプロセスには不向きである。

【0016】皮膜と基材の密着性は、皮膜に生じる内部応力、及び皮膜と基材の熱膨張率の差に大きく依存すると考えられるが、本発明の方法、即ち $P(N_2)/P(Ar)$ ガス圧力比0.035以上で作製した皮膜は、基材が珪酸ガラス、シリコンウエハ、Ti-6Al-4Vのいずれの場合においても、密着性良く形成されることが実験により確かめられた。即ち本発明方法では内部応力の少ない膜が形成されているものと考えられる。

【0017】また上記基材は熱膨張率が、珪酸ガラス： $0.5 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 、シリコンウエハ： $4.15 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 、Ti-6Al-4V： $9 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ であり、窒化ジルコニウム皮膜： $7 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ とは大きく異なるが、本発明の窒化ジルコニウム皮膜はこれら基材に対しても剥離することなく密着性良く作製できる。一方、 $P(N_2)/P(Ar)$ ガス圧力比が0.035より小さい場合で作製された皮膜は、実験によれば基材より容易に剥離するものであった。

【0018】またスパッタ時のアルゴンガス分圧と窒素ガス分圧の和は $5 \times 10^{-2} \sim 5 \times 10^{-4}$ とするのが望ま

しい。これは 5×10^{-2} を超えた場合、スパッタ原子が基板(基材)に到達せず、成膜ができなくなるためであり、一方 5×10^{-4} を下回った場合、プラズマが発生せずこの場合も成膜ができなくなるためである。

【0019】スパッタ時の基材温度は、セラミックス系の基材の場合、常温 $\sim 100^{\circ}\text{C}$ が好ましい。 100°C を超える高温では、基材と窒化ジルコニウム皮膜の熱膨張率の差によって剥離が生じるため、この範囲とした。また金属系の基材の場合、スパッタ時の基材温度は常温 $\sim 500^{\circ}\text{C}$ が好ましい。この範囲としたのは、 500°C を超えた高温では基材の機械的性質が劣化するからである。

【0020】尚、本発明においては上述の様に皮膜自身の改善を主目的として提案しているが、本発明を実際の部材に適用する場合には、皮膜欠陥をなくす方向或は少なくする方向の技術を併用する方が、より望ましいことは言うまでもない。

【0021】

【実施例】RFマグネトロンスパッタリング装置(図1)を用い、下記の条件で基板(基材)上に反応性スパッタリング法によって窒化ジルコニウム皮膜を形成した(試料No. 1~9)。

【0022】基板 珪酸ガラス

ターゲット：金属ジルコニウム

スパッタ時のアルゴンガス分圧と窒素ガス分圧の和： $5 \times 10^{-3} \text{ torr}$

$P(N_2)/P(Ar)$ ガス圧力比：0~0.06(下記表1参照)

基板温度： 100°C

成膜時間：2時間

【0023】各試料皮膜について、X線回折を行ないその構造から格子定数を求め、また生成相の同定を行なった。更に成膜後の皮膜の剥離状況から、密着性の評価を行なった。また5%塩酸水溶液中で分極測定を行ない、自然浸漬電位での腐食電流及び不働態保持電流密度を測定し、腐食電流から腐食速度を求め、これらから皮膜自身の耐食性を評価した。下記表1にそれらの結果、及び色調を示す。尚、 $P(N_2)/P(Ar)$ ガス圧力比が0.05より大きい場合では、成膜速度が遅いため、試料の評価ができなかった。

【0024】

【表1】

試料 No.	N ₂ /Ar ガス圧力比	格子定数	生成相	腐食速度 (mm/y)	不動態保持 電流密度 ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	基 板	密着性	色 調	備 考
1	0	—	Zr	0.12	>10000	ガラス	○	乳白色	比較例
2	0.014	—	Zr+ZrN	0.12	>10000	ガラス	×	乳白色	〃
3	0.018	—	Zr+ZrN	0.12	10000	ガラス	×	乳白色	〃
4	0.024	—	Zr+ZrN	0.06	1000	ガラス	×	乳白色	〃
5	0.028	4.60842	ZrN	0.05	900	ガラス	×	銀	〃
6	0.035	4.59244	ZrN	0.0356	1	ガラス	○	銀	実施例
7	0.039	4.56902	ZrN	0.048	1	ガラス	○	鍍金	〃
8	0.043	4.55773	ZrN	0.05	1	ガラス	○	金	〃
9	0.05	4.54368	ZrN	0.05	1	ガラス	○	金	〃

【0025】格子定数については、 $P(\text{N}_2)/P(\text{Ar})$ ガス圧力比0.024以下のものの場合、合成された窒化ジルコニウムの量が少なかったために、格子定数を求めることができなかった。

【0026】表1に見られる様に、生成相については試料No. 1 [$P(\text{N}_2)/P(\text{Ar})$ 比: 0] では金属ジルコニウムが合成され、試料No. 2~4 [$P(\text{N}_2)/P(\text{Ar})$ 比: ~0.024] では金属ジルコニウムと窒化ジルコニウムの混合相が合成された。一方試料No. 5~9 [$P(\text{N}_2)/P(\text{Ar})$ 比: 0.028以上] では窒化ジルコニウムの単相が合成された。

【0027】腐食速度は、試料No. 4~9ではいずれも0.06mm/y以下の小さな値を示したが、試料No. 4, 5では不動態を示さず、不動態保持電流密度は、1000mV vs Ag/AgClの電位で測定した時夫々1000 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$, 900 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ と、大きな値を示した。従ってこの電位においては皮膜の溶出が著しくなっていることから、電極材料としての利用は不適当であると考えられる。

【0028】試料No. 6~9では腐食速度が遅く、且つ不動態保持電流密度が約1 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ と小さな値を示していることから、1000mV vs Ag/AgClの電位で使用しても十分な耐食性を示すことが分かる。

【0029】また密着性の評価において試料No. 2~5は不良であったが、試料No. 6~9は良好な密着性を示した。以上の結果から分る様に $P(\text{N}_2)/P(\text{Ar})$ ガス圧力比0.035以上で作製した試料No. 6~9の皮膜は良好な耐食性を示した。

* 【0030】この様に良好な耐食性を示す皮膜の格子定数は4.60Å以下となっており、言い換えれば4.60Å以下の格子定数を持つ窒化ジルコニウム皮膜が優れた耐食性を示すことが確認された。

【0031】

【発明の効果】本発明に係る耐食性材料においては、皮膜である窒化ジルコニウムの格子定数を4.60Å以下としたから、該皮膜自身の耐食性が改善され、優れた耐食性を示す耐食性材料となる。

【0032】また耐食性材料の製造方法においては上記の様にしたので、耐食性の優れた窒化ジルコニウム皮膜を有する耐食性材料を製造することができる。従って本発明により得られた耐食性材料は腐食性溶液中であっても良好な耐食性を示し、腐食環境下でのチャンバーとしての使用は勿論、電極用材料等の溶液中で電位をかけて使用する部材としての適応が可能である。

【図面の簡単な説明】

【図1】RFマグネトロンスパッタリング装置を示す模式図。

【符号の説明】

- 1 RF電源
- 2 真空ポンプ
- 3 ジルコニウムターゲット
- 4 基板
- 5, 6 流量計
- 7 窒素ガスボンベ
- 8 アルゴンガスボンベ
- 9 ジルコニウム粒子
- * 10 アルゴン+窒素プラズマ

【図1】

